

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **54143493 A**

(43) Date of publication of application: **08 . 11 . 79**

(51) Int. Cl. **C08F299/04**
C08F 2/50
C08J 5/24
// C08G 63/52

(21) Application number: **53051338**

(22) Date of filing: **28 . 04 . 78**

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **KATSUYA YASUO**
SARUDATE TSUTOMU

**(54) RESIN COMPOSITION AND PREPREG
PREPARED FROM IT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a resin composition useful for prepreg sheets, etc., having improved processability and storage stability, capable of giving cured articles having excellent heat resistance, by using the reaction product of an unsaturated dibasic acid with a specific alcohol having an indene ring.

CONSTITUTION: A resin composition comprising (1) an

unsaturated polyester resin prepared by reacting (A) an α,β -unsaturated dibasic acid, e.g. maleic acid, with (B) an alcohol having 5-or 6-hydroxy-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methanoindene group, (2) a crosslinking agent, (3) a photosensitizer, and (4) a polymerization initiator. The resin composition is impregnated into a base material and semi-cured on light radiation to give a prepreg sheet.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑫公開特許公報(A)

昭54—143493

⑤Int. Cl.²

C 08 F 299/04

C 08 F 2/50

C 08 J 5/24 //

C 08 G 63/52

識別記号

⑥日本分類

26(3) C 51

26(3) A 22

25(5) J 12

26(5) D 13

庁内整理番号

7455—4 J

7415—4 F

2102—4 J

④公開 昭和54年(1979)11月8日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭樹脂組成物およびこれを用いたプリプレグシート

①特 願 昭53—51338

②出 願 昭53(1978)4月28日

⑦発 明 者 勝谷康夫

日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

⑧発 明 者 猿舘勉

日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

⑨出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号

⑩代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物およびこれを用いたプリプレグシート

2. 特許請求の範囲

1. α 、 β -不飽和二塩基酸を含有する酸成分および5または6-ヒドロキシ-3,4,5,6,7,7a-ヘキサハイドロ-4,7-メタノインデンを含有するアルコール成分を反応させて得られる不飽和ポリエステル樹脂、架橋剤、光増感剤、ならびに重合開始剤を含有してなる樹脂組成物。

2. α 、 β -不飽和二塩基酸を含有する酸成分および5または6-ヒドロキシ-3,4,5,6,7,7a-ヘキサハイドロ-4,7-メタノインデンを含有するアルコール成分を反応させて得られる不飽和ポリエステル樹脂、架橋剤、光増感剤ならびに重合開始剤を含有する樹脂組成物を、基材に含浸させ、光硬化によってプリプレグ状態にしてなるプリプレグシート。

3. 不飽和ポリエステル樹脂が、無水マレイン酸、マレイン酸またはそのエステルと5または6-ヒドロキシ-3,4,5,6,7,7a-ヘキサハイドロ-4,7-メタノインデンとを反応させて得られる不飽和ポリエステル樹脂である特許請求の範囲第2項記載のプリプレグシート。

4. 不飽和ポリエステル樹脂が、無水マレイン酸、マレイン酸またはそのエステルと5または6-ヒドロキシ-3,4,5,6,7,7a-ヘキサハイドロ-4,7-メタノインデンおよびグリコールとを反応させて得られる不飽和ポリエステル樹脂である特許請求の範囲第2項記載のプリプレグシート。

5. 不飽和ポリエステル樹脂が、無水フタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸と5または6-ヒドロキシ-3,4,5,6,7,7a-ヘキサハイドロ-4,7-メタノインデンおよびグリコールとを反応させて得られる不飽和ポリエステル樹脂である特許請求の範囲第2項記載のプリプレグシート。

6. 架橋剤がフタル酸アリルエステルである特許請求の範囲第2項、第3項、第4項または第5項記載のプリブレグシート。

2. 発明の詳細な説明

本発明は電気絶縁用等に適した樹脂組成物およびこれを用いたプリブレグシートに関するものである。

一般に、プリブレグシートは、ガラスクロス、紙、マイカペーパー、不織布、ポリエステルフィルム、芳香族ポリアミドペーパー等の基材に、~~樹脂組成物を~~樹脂組成物をバインダーとして潜在性硬化材と共に塗布含浸させ、しかる後に適当な条件で加熱し樹脂を半硬化させてプリブレグ状態としている。しかしこの方法では、熱硬化反応を途中で止めているため、常に一定のプリブレグ状態を保つことが困難であり貯蔵安定性が悪く、製品の信頼性がなかった。この欠点を補うため、エポキシ樹脂に光硬化可能なアクリル系の樹脂をブレンドしたバインダーを用い、光硬化によってプリブレグ化する技術も知られて

いる。しかし、これらアクリル系の樹脂は一般に耐熱性が低く、特に電気絶縁材料として用いられる場合にはエポキシ樹脂の耐熱性を低下させるという短所があった。また、ポリエステル樹脂を用いたプリブレグシートは、一部知られているが、作業性、耐熱性、貯蔵安定性等に問題があった。プリブレグシート用のバインダーに要求される特性は次のようなものである。基材に塗布、含浸される時は低粘度の方が望ましく、基材と一体化した後は樹脂を基材内に保持するとともに、表面のタックを無くし、シートに膜の強さを付与する意味である程度増粘することが要求される。イオン重合で硬化するエポキシ樹脂、フェノール樹脂等は加熱条件を調節することで、おだやかに硬化反応が進み、プリブレグ化は比較的容易であるが、ラジカル重合で硬化する不飽和ポリエステル樹脂は一度重合が開始すると一気に硬化してしまうため、適度に増粘した所で反応を止めることが難しい。その解決策として、酸化マグネシウム等の増粘剤

を加えたポリエステルプリブレグシートは知られているが、基材に塗布含浸させる前に増粘しているため、塗工の作業性が悪く、また硬化物の耐熱性もエポキシ樹脂使用のものより劣っていた。

本発明者等は、ある種の不飽和ポリエステル樹脂と粘度低下の役目を果たす架橋剤を含有する樹脂組成物をプリブレグシートのバインダーとして選び、光硬化してプリブレグ化すれば、貯蔵安定性が良く、硬化後の耐熱性の優れたシートが得られることを見出した。

不飽和ポリエステル樹脂の熱硬化反応は、過酸化物の分解で開始されるラジカル重合で一度反応が進み出すと途中で止めてプリブレグ状態とすることは難しい。光硬化によって硬化させた場合は、硬化物のガラス転移点が上昇してきて、周囲温度に等しくなれば、もはや反応は進まない。従って、常に一定のプリブレグ状態に保つ事ができる。未反応の不飽和基は、後にしかるべく用途に使用する際に加熱して完全硬化

させる事が可能であり、その硬化温度に適した重合開始剤を添加しておけば良い。

本発明は、 α 、 β -不飽和二塩基酸を含有する酸成分および5または6-ヒドロキシ-3a, 4, 5, 6, 7, 7a-ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインデン（以下OH化DCPDとする）を含有するアルコール成分を反応させて得られる不飽和ポリエステル樹脂、架橋剤、光増感剤ならびに重合開始剤を含有してなる樹脂組成物に関し、さらにこの樹脂組成物を基材に含浸させ、光硬化によってプリブレグ状態にしてなるプリブレグシートに関する。

本発明における不飽和ポリエステル樹脂は、単に無水マレイン酸等の α 、 β -不飽和二塩基酸とOH化DCPDとのエステル化だけでも十分目的とするものを得ることができるが、さらに目的によっては粘度、分子量、分子の形状などを調整するために、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリストール、ソルビトール

ルなどの多価アルコール類、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多塩基酸類を併用することも可能である。特に粘度を調整する目的には脂肪族、芳香族の1価アルコールあるいは脂肪族、芳香族の一塩基酸などを使用すれば有利な場合が多い。

該ポリエステル樹脂は重合開始剤の存在下で自己共重合性を有するが、プリプレグシートのバインダーに用いる場合は、あらかじめ光硬化によってプリプレグ化する必要があるため、架橋剤、例えばステレン、ビニルトルエン、フタル酸アリルエステル等が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、20～80重量部用いられる。光重合促進のため増感剤としては、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾフェノン等が不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し0.5～5重量部用いられる。重合開始剤としては、プリプレグシートを後硬化する温度に合

わせて使用するが、一般に耐熱性を要求される絶縁材料として用いる場合は、ジグミルパーオキサイド、ジターシャリーブテルオキサイド等の高温で活性化されるものを用いるのが好ましいが特に制限はない。重合開始剤は不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し0.5～5重量部用いられる。また上記バインダー中に重合禁止剤として少量のヒドロキノン、カタコール類等を添加すると、貯蔵安定性はさらに増す。

このようなバインダーと基材を組み合わせて光硬化して得られたプリプレグシートは、シート表面のべたつきがなく、テープとした時のテープングの作業性も良好で、かつ貯蔵安定性も良い。また、熱硬化させた最終硬化物は驚く程耐熱性に優れ、エポキシ樹脂を用いた系と比較しても遜色はない。ポリエステルという安価な材料を用いて、エポキシ樹脂並みの耐熱性を有することは、本発明の大きな利点の一つである。

基材としては、ガラスクロス、紙、マイカペ

ーパー、不織布、ポリエステルフィルム、芳香族ポリアミドペーパー等が用いられ、特に制限はない。

本発明における樹脂組成物を基材に含浸させる方法としては、従来の方法が行なわれ、塗布条件等には制限はない。基材に含浸する際に、必要に応じて溶剤を加えても差支えない。

本発明の実施例を説明する。部とあるのは重量部である。

実施例1

OH化DCPD 100部、マレイン酸80部、プロピレングリコール20部を混合し、エステル化してポリエステルAを得た。

このポリエステルA 100部とジアリルフタレート30部を混合し、さらにジターシャリーブテルオキサイド^{1.5}部、ベンゾインプロピルエーテル2部を加えて混合した。これを、厚さ0.1mmの平織ガラスクロス(日東紡績株式会社製WB 10P-104B)に塗布含浸させ、続いて紫外線照射装置(東芝電材社製)で500W/cm²の条

件で10秒間紫外線を照射しプリプレグシートを得た。

実施例2

OH化DCPD 100部、無水マレイン酸67部、アジピン酸10部、テレフタル酸6部、ポリエチレングリコール30部を混合し、エステル化してポリエステルBを得た。ポリエステルB 100部とジアリルフタレート30部、ジグミルパーオキ^{1.5}サイド^{1.5}部、ベンゾインエチルエーテル2部を混合し、これを厚さ0.1mmの集成マイカシート(日立化成K.K.製)に塗布含浸し、さらに厚さ0.05mmの平織ガラスクロス(旭シェーベルK.K.製1070)と貼り合わせて、800W/m²の条件で10秒間紫外線を照射し、光硬化してプリプレグシートを得た。同様に、表1に示す組み合わせでプリプレグシートを得た。

また比較例として、OH化DCPDを用いなくて合成したポリエステル樹脂を用いた場合、ビスフェノール型エポキシ樹脂とアクリル酸エステルの系で光硬化させた例も合わせて表1に示す。

表 1 (つづき)

	ポリエステル組成	
	ポリエステル成分	酸成分
実施例 1	OH化DCPD 100	マレイン酸 80
実施例 2	アロピレングリコール 20 OH化DCPD 100 ポリエチレングリコール 20 ネオペンタグリコール 10	無水マレイン酸 67 アジピン酸 10 テラフタル酸 6
実施例 3	OH化DCPD 100 ネオペンタグリコール 20 アロピレングリコール 8	無水マレイン酸 60 イソフタル酸 25
実施例 4	OH化DCPD 80 ペンタエリスリトール 20 ポリエチレングリコール 10	無水マレイン酸 40 ケイ皮酸 40
実施例 5	OH化DCPD 80 ポリエチレングリコール 40	マレイン酸 60 ヤシ油脂肪酸 30
比較例 1	ポリエチレングリコール 100	無水マレイン酸 120
比較例 2	エビコート 828 (シェル社商品名) エチレングリコールジアクリレート	100 40

(組成の数字の単位は重量部である)

表 1' (つづき)

	ポリエステル組成		
	架橋剤	増感剤	重合開始剤
実施例 1	ジアリルフタレート 60	ベンゾイン プロピル エーテル 2	ジターシャリー ブチルオキサイド 1.5
実施例 2	ジアリルフタレート 30	ベンゾイン	ジタミルバーオキサイド 1.5
実施例 3	スチレン 20	エチルエーテル 2	ジタミルバーオキサイド 1.5
実施例 4	ジアリルフタレート 30	ベンゾイン	ジタミルバーオキサイド 1.5
実施例 5	ビニルトルエン 20	エチルエーテル 2	ジタミルバーオキサイド 1.5
比較例 1	スチレン 30	ベンゾイン	ジターシャリー ブチルバーオキ サイド 1.5
比較例 2	ジアリルフタレート 40	ベンゾイン	ジタミルバーオキサイド 1.5
	エポコート 828 (シェル社商品名) エチレングリコールジアクリレート 100	エチルエーテル 2	2-メチル-4-エ チル-1-イミダゾ ール 1.5

(組成の数字の単位は重量部である)

表 1 (つづき)

	基 材	照射条件
実施例 1	平織ガラスクロス (80g/110cm WE 100-100B) 平織ガラスクロス	500 W/m ² 10 秒
実施例 2	マイカシート 平織ガラスクロス	800 W/m ² 10 秒
実施例 3	マイカシート 平織ガラスクロス	800 W/m ² 10 秒
実施例 4	芳香族ポリアミドベーパー 平織ガラスクロス	800 W/m ² 10 秒
実施例 5	クラフト紙	800 W/m ² 10 秒
比較例 1	マイカシート 平織ガラスクロス	800 W/m ² 10 秒
比較例 2	マイカシート 平織ガラスクロス	800 W/m ² 10 秒

実施例 2、3 および比較例 1、2 で得たシートを所定の大きさに切断し、所定の大きさの銅板の間にはさんで、0.5 kg/cm² の荷重をかけ、150℃-1 時間、180℃-5 時間の硬化を行ない、試験片を作製した。この試験片のせん断接着力を JIS C-2103 に準じて測定した。せん断接着力の温度特性および 180℃ での劣化特性を第 1 図、第 2 図に示す。実施例 2、3 とともに初期の接着力は、エポキシ系の比較例 2 には劣るが、従来のポリエステル系の比較例 1 より優れ、高温特性および劣化特性では、エポキシ系を上回っている。

また、これらプリプレグシートを 6 枚積層し、5 kg/cm² の圧力のもとで、150℃-1 時間、180℃-5 時間の硬化で積層板を作製した。第 3 図には、この積層板の誘電正接の温度特性を示す。実施例 2、3 とともに、低温領域 (60~80℃) ではポリエステル特有の小さなピークがみられるが、160℃ 以上の高温領域では、エポキシ系を上回る耐熱性を示している。

第4図には、これら積層板の240℃での加熱減量を示す。

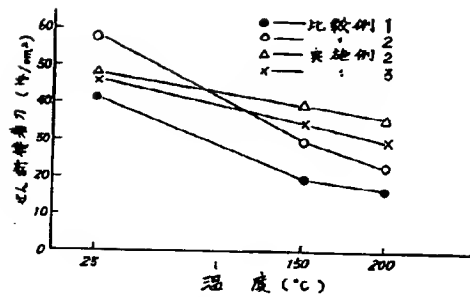
以上の結果より、本発明によるプリプレグシートの硬化物は、耐熱性に優れ、電絶用として用いられる場合は、F種(155℃)以上の耐熱性を有すると考えられる。

4. 図面の簡単な説明

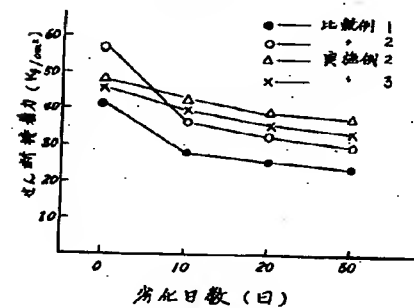
第1図は、実施例および比較例で測定したせん断接着力の温度特性を示す図、第2図はその180℃での劣化特性を示す図、第3図は、実施例および比較例で得た積層板の誘電正接の温度特性を示す図および第4図は、その240℃での加熱減量を示す図である。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

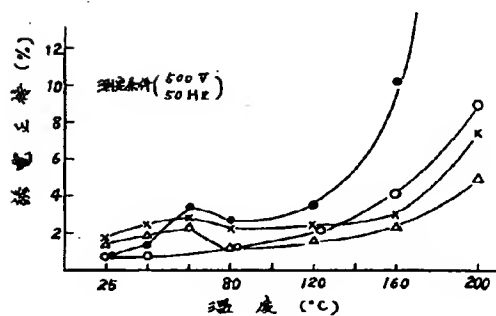
第1図



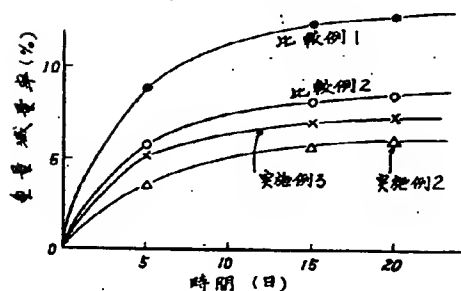
第2図



第3図



第4図



手続補正書(自発)

昭和54年3月16日

特許庁長官 殿

事件の表示

昭和53年特許願第51388号

発明の名称

樹脂組成物およびこれを用いたプリプレグシート

補正をする者

特許出願人

名称 (445) 日立化成工業株式会社

代理人

T160

事務所 東京都中央区西新町二丁目1番1号

日立化成工業株式会社内

電話東京346-3111(2外線)

電 信 (7155) 弁理士 若 林 邦 彦

補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

補正の内容

1. 本願明細 第9頁第15行に「30部」とるのを「60部」と訂正します。



2. 同第10頁第5行から6行に「ポリエチレングリコール30部」とあるのを「ポリエチレングリコール(平均分子量400)20部、ネオペンテルグリコール58部」と訂正します。
3. 同第10頁第8行の「シアリルフタレート30部」の後に「ステレン20部」を追加します。
4. 同第11頁の表1に「ネオペンテルアルコール10」とあるのを「ネオペンテルグリコール58」と訂正します(実施例2)。
5. 同第11頁の表1に「ネオペンテルアルコール20」とあるのを「ネオペンテルグリコール20」と訂正します(実施例3)。
6. 同第11頁の表1に「マレイン酸60」とあるのを「マレイン酸27」と訂正します(実施例5)。
7. 同第12頁の表の下に「(組成の数字の単位は重量部である)」とあるのを「(組成の数字の単位は重量部であり、ポリエステル100部に対する量を示す)」と訂正します。以上